

## РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© 2020 г. А. А. Атаханов<sup>а,\*</sup>, А. А. Холмунинов<sup>б</sup>, Б. Н. Мамадиёров<sup>а</sup>,  
И. Х. Турдикулов<sup>а</sup>, Н. Ш. Ашуров<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан  
100128 Ташкент, ул. А. Кадыри, 7б, Республика Узбекистан

<sup>б</sup>Центр развития нанотехнологии Национального университета Узбекистана  
100174 Ташкент, ул. Университетская, 4, Республика Узбекистан

\*e-mail: a.kholmuminov@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2019 г.

После доработки 12.09.2019 г.

Принята к публикации 21.10.2019 г.

Сопоставлены реологические свойства водных суспензий частиц наноцеллюлозы сферической и игольчатой форм в диапазоне 25–70°C. Образцы наноцеллюлозы получены путем кислотного гидролиза волокон хлопковой целлюлозы в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (61–65%) при 25–45°C. Форма частиц наноцеллюлозы влияет на предел текучести и неньютоновский характер течения суспензий. В области напряжения сдвига более 100 Па происходит снижение эффективной вязкости, зависящее от формы частиц и температуры суспензии. Энергия активации вязкого течения суспензий сферических частиц в области скорости сдвига, близкой к пределу текучести, составляет 12 кДж/моль, игольчатых частиц – 18 кДж/моль. Особенности реологических свойств обусловлены тем, что сферические частицы участвуют преимущественно во вращательно-поступательном движении, а игольчатые частицы ориентируются по направлению потока.

DOI: 10.31857/S2308112020030013

Наночастицы, полученные путем переработки природных полимеров, представляют большой интерес как основа для создания биосовместимых наноматериалов с уникальными свойствами [1]. Особое место занимает модифицированная форма целлюлозы – наноцеллюлоза (НЦ), которая может быть получена сферической (НЦ<sub>с</sub>) или игольчатой (НЦ<sub>н</sub>) формы [2, 3]. Для наноцеллюлозы любого типа характерна биоразлагаемость, поверхностная активность, низкая токсичность. Наноцеллюлоза может быть применена как основа нанокомпозитов, а также как загуститель для кремов, мазей, гелей, паст и т.п. [3–7]. При этом важно сохранение основных характерных особенностей наноцеллюлозы в конечном материале, при ее применении или переработке в виде суспензии. Такой подход требует проведения детального исследования реологических свойств суспензий наноцеллюлозы с учетом различия формы частиц, поскольку в диапазоне размеров меньше 100 нм свойства частиц обуславливаются не только химическим составом, но и их размером и формой [8].

В обзоре [9], посвященном реологии водных суспензий нанокристаллической и нанофибрил-

лярной частиц целлюлозы, показано, что наблюдаемые реологические эффекты в значительной степени отражают состояние исследований нанокристаллической и нанофибриллярной целлюлозы. Поведение суспензий наноцеллюлозы в потоке зависит от формы, размера, концентрации частиц, температуры, степени взаимодействия, кинетической устойчивости и т.п. Изучение реологических свойств водных суспензий наноцеллюлозы представляет интерес, поскольку при тчении суспензии происходит изменение и разрушение их исходной структурной организации [9].

Настоящая работа посвящена развитию этого направления и представляет результаты исследования реологических свойств водных суспензий сферической (аморфная) и игольчатой (кристаллическая) форм частиц наноцеллюлозы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Источниками сырья для получения частиц наноцеллюлозы могут быть волокна целлюлозы, выделенные из растительного сырья, в частности из хлопка, древесины, рами, бамбука, кенафа и т.д. [10–13]. Интересным представляется получение наноцеллюлозы путем кислотного гидролиза во-

локон хлопковой целлюлозы и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) с высокой степенью кристалличности [14].

Известно, что при кислотном гидролизе волокон микрокристаллической и хлопковой целлюлозы разрушаются на мелкие наноразмерные частицы и процесс сопровождается неизбежной деструкцией молекул целлюлозы. В случае волокон хлопковой целлюлозы гидролиз происходит главным образом в аморфных участках, но разрушение кристаллических участков и деструкция целлюлозы не исключена [10]. Образованные в результате гидролиза наноразмерные частицы могут быть выделены путем осаждения или центрифугирования. Подбором условий гидролиза возможно получение наноцеллюлозы с различными свойствами, которые зависят, во-первых, от типа частиц целлюлозы [8], во-вторых, от места разрыва цепи, что определяет реакционную активность частиц наноцеллюлозы. Последнее также приводит к агрегации наночастиц [15]. Проблема агрегации в определенной степени может быть решена, если наночастицы целлюлозы образуют дисперсии в дисперсионных средах. Так, например, в водных суспензиях при низких концентрациях (менее 1%) на частицах наноцеллюлозы образуется прочная гидратная оболочка, поэтому они практически сохраняет свою форму. Суспензии наноцеллюлозы с концентрацией выше критической (обычно порядка 7%) образуют гидрогели, которые разрушаются при течении [16].

Объектами данного исследования были образцы наноцеллюлозы с частицами различной формы, полученные при кислотном гидролизе волокон хлопковой целлюлозы в водных растворах  $H_2SO_4$  (61–65%) с последующей высокочастотной обработкой УЗ-диспергированием [17]. Исходный образец волокон хлопковой целлюлозы приготавливали из хлопкового линта совмещенным способом варки и отбели.

Размер и форму образцов наноцеллюлозы определяли на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-100 [18]. Степень кристалличности образцов оценена методом рентгеноструктурного анализа на приборе ДРОН-3М [19]. Водные суспензии наноцеллюлозы готовили перемешиванием их с дистиллированной водой в аппарате “ULTRA TURRAX Tube Drive” в течение 10 мин. Фазовая стабильность частиц наноцеллюлозы в водных суспензиях исследована методом ультрамикроскопии [20]. При этом изменение оптического эффекта “конус Фарадея–Тиндаля”, характерного для коллоидных систем контролировали по времени.

Реологические свойства суспензий наноцеллюлозы исследовали в условиях сдвигового течения, генерированном в ячейке цилиндр–цилиндр S/S1 на приборе “Реотест-2” (Германия).

Прежде всего было изучено влияние напряжения сдвига  $\sigma$  на вязкостные свойства суспензий наноцеллюлозы при 25°C. Использовали образец МКЦ со средним размером частиц 95 мкм (превалирующий диапазон размера частиц 60–130 мкм), полученный способом кислотного гидролиза, как описано в работе [17].

Были определены значения предела текучести  $\sigma_y$  суспензий по зависимости скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от напряжения сдвига  $\sigma$  [21]. Далее исследовали влияние температуры (25–70°C) на предел текучести и эффективную вязкость ( $\eta_{eff} = \sigma/\dot{\gamma}$ ) суспензий НЦ<sub>s</sub> и НЦ<sub>n</sub> в области напряжений сдвига ( $\sigma \leq 300$  Па), в которой реализуется ламинарное течение. Оценивали также значения энергии активации вязкого течения  $E_a$  образцов в области скорости сдвига, близкой к пределу текучести [22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В случае кислотного гидролиза волокон хлопковой целлюлозы в 65%-ном растворе  $H_2SO_4$  при 25°C в течение 60 мин с дальнейшей высокочастотной обработкой УЗ-диспергированием получают НЦ<sub>s</sub> с диаметром частиц 50–150 нм. Из ПЭМ-снимка, представленного на рис. 1а, видно, что диаметр более 90% сферических частиц близок к 80 нм. Реализованное условие кислотного гидролиза оказалось умеренно жестким, так что процесс сопровождался деструкцией целлюлозы, и в результате выход НЦ<sub>s</sub> составил около 30%.

В случае гидролиза волокон хлопковой целлюлозы в 61%-ном растворе  $H_2SO_4$  при 40°C в течение 60 мин, с дальнейшей высокочастотной обработкой УЗ-диспергированием получены частицы НЦ<sub>n</sub> игольчатой формы длиной 250–400 нм и толщиной 25–50 нм. При этом выход НЦ<sub>n</sub> составил ~50% от исходной массы волокон хлопковой целлюлозы. ПЭМ-снимок игольчатых частиц наноцеллюлозы приведен на рис. 1б.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что с увеличением концентрации гидролизующего агента степень кристалличности  $C_{кр}$  увеличивается до 80% (табл. 1).

Повышение кристалличности связано с тем, что разрушение структуры происходит главным образом в аморфных областях волокон хлопковой целлюлозы, а также вблизи поверхности образованных частиц, поскольку эти области наиболее доступны для проникновения в них молекул гидролизующего агента, что и приводит к сравнительно интенсивному разрушению в процессе гидролиза.

Дальнейшее увеличение концентрации кислоты (61%) приводит к резкому уменьшению  $C_{кр}$

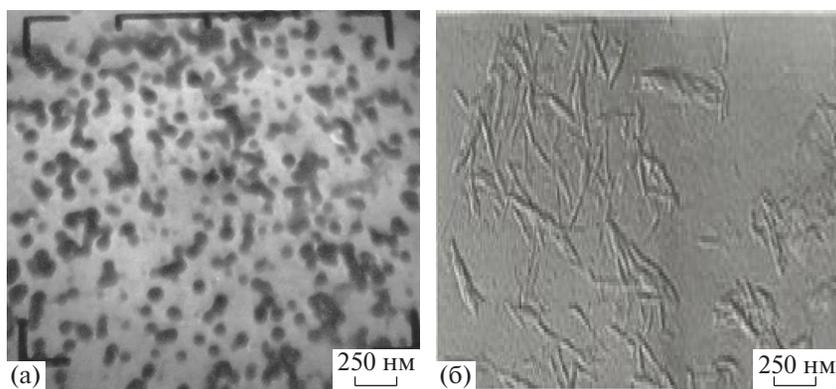


Рис. 1. ПЭМ-снимки образцов наноцеллюлозы НЦ<sub>с</sub> (а) и НЦ<sub>н</sub> (б).

вплоть до 25%. Причина этого заключается в том, что при высоких концентрациях кислоты происходит разрыв межмолекулярных водородных связей. Это вызывает разрушение кристаллитов целлюлозы и переход остатков макромолекул в раствор. После разбавления раствора водой они выпадают в осадок в виде наноцеллюлозы с низкой степенью кристалличности и низким выходом, что также было показано в работе [23]. Кроме этого, ужесточение условий гидролиза также приводит к побочным реакциям и частичному сульфатированию целлюлозы [17].

В водной среде при комнатной температуре образцы наноцеллюлозы практически сохраняют свою форму и при механическом перемешивании образуют суспензии в пределах концентрации до 20%, которые более стабильны, чем водные суспензии МКЦ. Это было установлено с использованием метода ультрамикроскопии, когда характерный для коллоидно-дисперсных систем оптический эффект “конус Фарадея–Тиндаля” сохранялся без изменений более двух суток. В случае суспензии МКЦ форма конуса изменялась через 10 ч из-за осаждения микрокристаллических частиц. Отсюда следует, что суспензии микрокристаллической целлюлозы и наноцеллюлозы могут рассматриваться как кинетически стабильные системы для прове-

дения сравнительных экспериментов, в частности, при измерениях реологических свойств до 10 ч с момента их приготовления.

Более полное реологическое исследование было проведено для 5%-ных суспензий наноцеллюлозы и микрокристаллической целлюлозы, которые представляют основной интерес для разработки биомедицинских препаратов (кремов, мазей, паст, гелей). Из результатов, приведенных на рис. 2, видно, что небольшой начальный участок зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига носит линейный характер, хотя в целом зависимость  $\dot{\gamma}(\sigma)$  нелинейная – имеет место более быстрый рост  $\dot{\gamma}$  с увеличением  $\sigma$ .

Значение предела текучести  $\sigma_y$  различается в зависимости от формы частиц, а именно,  $\sigma_y = 62$  Па для НЦ<sub>с</sub>, 39 Па для НЦ<sub>н</sub> и 26 Па МКЦ. Монотонный характер кривых течений свидетельствует о стабильности суспензий в реализованных режимах сдвигового течения. Однако кривая течения суспензии МКЦ имеет S-образный вид, что обусловлено седиментацией крупных микрочастиц.

Исследование влияния температуры (в диапазоне 25–70°C) на вязкостные свойства суспензий наноцеллюлозы в широком диапазоне напря-

Таблица 1. Выход продуктов гидролиза волокон хлопковой целлюлозы и их степень кристалличности

Образец	Форма	Выход, %	$C_{кр}$ , %
Волокна хлопковой целлюлозы	Волокна	–	65
МКЦ	Игольчатая	–	72
НЦ <sub>н</sub>	Игольчатая	50	80
НЦ <sub>с</sub>	Сферическая	30	25

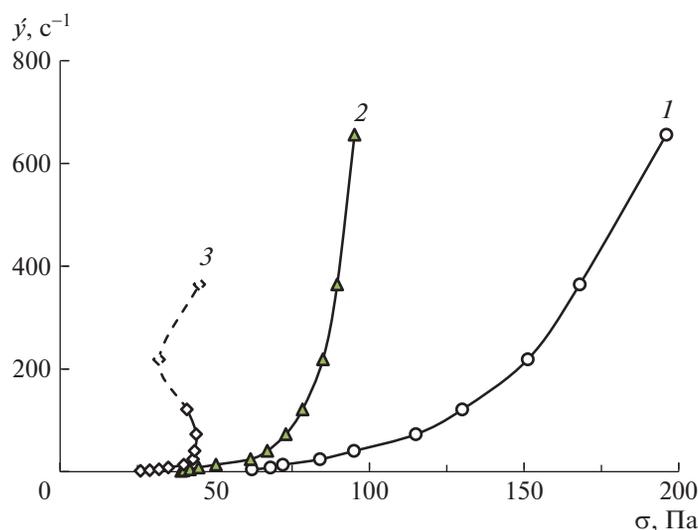


Рис. 2. Зависимость скорости сдвига  $\dot{\gamma}$  от напряжения сдвига  $\sigma$  для 5%-ных водных суспензий НЦ<sub>s</sub> (1), НЦ<sub>n</sub> (2) и МКЦ (3) при 25°C.

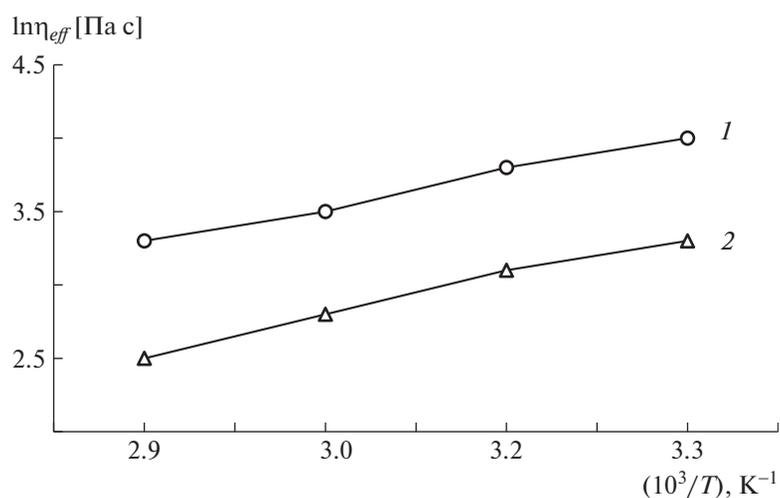


Рис. 3. Зависимость вязкости от температуры для суспензий НЦ<sub>s</sub> (1) и НЦ<sub>n</sub> (2) в области скоростей сдвига, близких к пределу текучести.

жения сдвига ( $\sigma = 0-300$  Па) показало, что в области, близкой к пределу текучести значения энергии активации вязкого течения  $E_a$  составляют 12 кДж/моль для НЦ<sub>s</sub> и 18 кДж/моль для НЦ<sub>n</sub> (рис. 3).

Определенные особенности поведения суспензии НЦ<sub>s</sub> при течении наблюдаются в интервале  $\sigma = 100-250$  Па, где происходит немонотонное снижение вязкости. Это связано с тем, что в указанном интервале напряжений осуществляется наиболее интенсивное разрушение взаимодействий наночастиц целлюлозы сферической формы.

При рассмотрении реологических свойств суспензии НЦ<sub>n</sub> наблюдается монотонное снижение эффективной вязкости с ростом напряжения сдвига до 100 Па и затем резкий спад вязкости при  $\sigma > 100$  Па. Это происходит в узком интервале напряжений сдвига  $\sigma$  при разной температуре (25, 40 и 55°C). Такое поведение игольчатых наночастиц, возможно, обусловлено переходом частиц из хаотичного в ориентированное состояние в потоке. При 70°C интенсивный спад вязкости начинается при  $\sigma \sim 50$  Па (рис. 4).

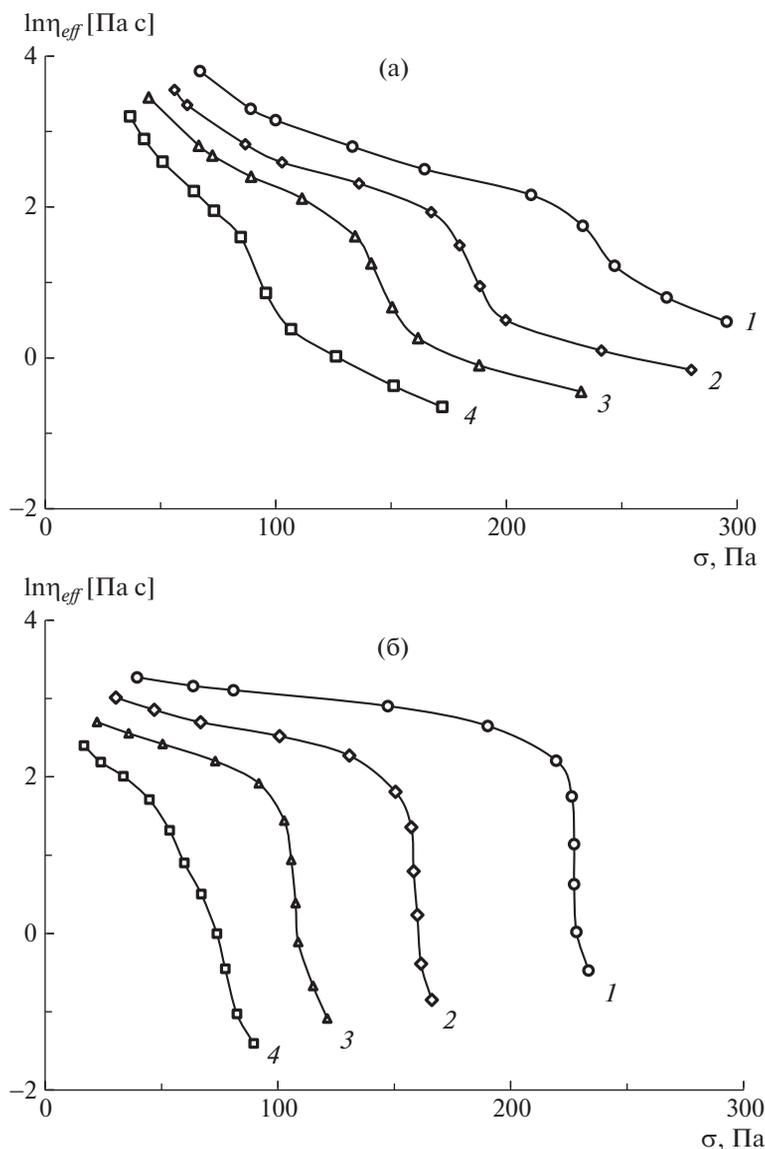


Рис. 4. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига  $\sigma$  для образцов суспензий НЦ<sub>s</sub> (а) и НЦ<sub>n</sub> (б) при 25 (1), 40 (2), 55 (3) и 70°C (4).

В целом полученные результаты указывают на то, что поведение наночастиц целлюлозы в сдвиговом потоке зависит от их формы, величины напряжения сдвига и температуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondeson D., Mathew A., Oksman K. // Cellulose. 2006. V. 13. P. 171.
2. Moon R.J., Schueneman G.T., Simonsen J. // The Minerals, Metals & Materials Society. 2016. V. 69. № 9. P. 2383.
3. Lin N., Dufresne A. // Eur. Polym. J. 2014. V. 59. P. 302.
4. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. // Chem. Rev. 2010. № 110. P. 3479.
5. Ioelovich M., Figovsky O. // Mechanics Composite Materials. 2010. V. 46. № 4. P. 637.
6. Auad M.L., Mosiewicki M.A., Richardson T., Aranguren M.I., Marcovich N.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. № 2. P. 1215.
7. Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Lapidot Sh., Shoseyov O. // Current Opinion Biotechnol. 2016. V. 39. P. 76.
8. Moon R.J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J. // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3941.
9. Hubbe M.F., Tayeb P., Juyce M., Tyagi P., Kehoe M., Dimic-Misic K., Pal L. // BioResources. 2017. V. 12. № 4. P. 9556.
10. Elazzouzi-Hafraoui S., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Heux L., Dubreuil F., Rochas C. // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 1. P. 57.

11. *Zaini L.H., Jonoobi M., Tahir P.Md., Karimi S.* // J. Biomater. Nanotechnol. 2013. № 4. P. 37.
12. *Moran J.I., Alvarez V.A., Cyrus V.P., Vazquez A.* // Cellulose. 2008. № 15. P. 149.
13. *Yu M., Yang R., Huang L., Cao X., Yang F., Liu D.* // Bioresources. 2012. V. 7. № 2. P. 1802.
14. *Петропавловский Г.А., Котельникова Н.Е.* // Химия древесины. 1979. № 6. С. 3.
15. *Kalia S., Dufresne A., Cherian B., Kaith B.* // Int. J. Polym. Sci. 2011. V. 2011. P. 1.
16. Handbook of Green Materials / Ed. by *K. Oksman*. World Scientific Publ., 2014. V. 1. Ch. 10.
17. *Атаханов А.А.* Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Ташкент: Ин-т химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, 2016.
18. *Stokes D.* // Microscopy Analysis. 2012. V. 1. P. 67.
19. *Барышников С.В., Шарыпов В.И., Жижжаев А.М., Береговцева Н.Г., Кузнецов Б.Н.* // Журн. Сибирского федерального ун-та. Химия. 2010. Т. 3. № 2. С. 120.
20. *Becker K., Jährling N., Kramer E.R., Schnorrer F.* // J. Biophotonics. 2008. № 1. P. 36.
21. *Ильин С.О., Малкин А.Я., Куличихин В.Г.* // Коллоид. журн. 2012. Т. 74. № 4. С. 492.
22. *Malkin A.Ya., Isayev A.I.* Rheology: Conceptions, Methods, Applications. Toronto: ChemTech, 2017.
23. *Ioelovich M.* // Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 2. № 2. P. 9.